#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

09069562 A

(43) Date of publication of application: 11 . 03 . 97

(51) Int. CI

3

H01L 21/768 H01L 21/265 H01L 21/312

(21) Application number: 07227294

(22) Date of filing: 10 . 08 . 95

(30) Priority:

14 . 09 . 94 JP 06247050 22 . 11 . 94 JP 06312774

27 . 03 . 95 JP 07 94318 07179506

21 . 06 . 95 JP

(71) Applicant:

SANYO ELECTRIC CO LTD

(72) Inventor:

WATANABE HIROYUKI MIZUHARA HIDEKI JITSUZAWA YOSHISUE

HIRASE MASAKI AOE HIROYUKI

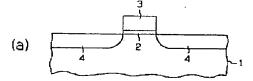
#### (54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND FABRICATION **THEREOF**

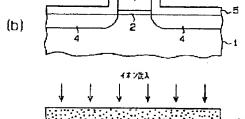
#### (57) Abstract:

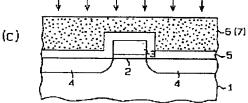
PROBLEM TO BE SOLVED: To decompose the organic components contained in an organic SOG film while reducing moisture and hydroxy group contained therein.

SOLUTION: A gate insulation film 2, a gate electrode 3, and a source-drain region 4 are formed on a single crystal silicon substrate 1. A silicon 5 is then deposited on the entire surface of a device by plasma CVD followed by deposition of organic SOG 6 thereon. Subsequently, the organic SOG 6 is doped with ions selected from a group of silicon fluoride ion, boron fluoride ion, argon fluoride ion, and nitrogen ion thus decomposing the organic components while reducing moisture and hydroxy group contained in the film. Consequently, the organic SOG 6 is changed into a modified SOG 7.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO







# (19)日本国特許庁(JP)

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

# (12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

# (11)特許出願公開番号

# 特開平9-69562

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

技術表示箇所

(, <del>-</del>	MACCO 1 11 1222 22 PM - 3	- <b>-</b>		~(113~(11 <u>m</u> )/)	
HO1L 21/768		H01L 2	1/90	S	
21/265		2	1/312	Z	
21/312				N	
		21/265		w	
		_	.,	Q	
		客查請求	未請求 請求項の数		
(21) 出願番号	特顧平7-227294	(71)出願人	000001889		
(22) 出顧日	平成7年(1995)8月10日	(TO) The UT of	三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本	通2丁目5番5号	
/41) MERIES TO THE	ACRESTED OFFICE	(72)発明者	渡辺 裕之	***	
(31) 優先権主張番号				通2丁目5番5号 三	
(32) 優先日	平6 (1994) 9月14日		洋電機株式会社内		
(33) 優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	水原 秀樹		
(31)優先権主張番号	特願平6-312774		大阪府守口市京阪本:	匯2丁目5番5号 三	
(32) 優先日	平6 (1994)11月22日		洋電機株式会社内		
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	実沢 佳居		
(31)優先権主張番号	<b>特顯平7-94318</b>		大阪府守口市京阪本	通2丁目5番5号 三	
(32) 優先日	平7 (1995) 3 月27日	,	洋電機株式会社内		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人			
				最終頁に続く	

FΙ

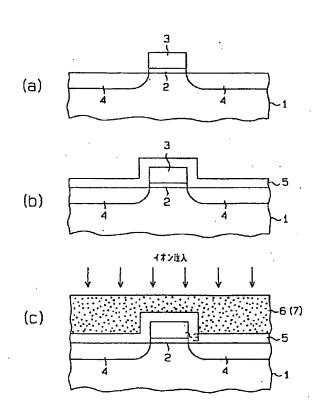
# (54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法および半導体装置

識別記号

# (57) 【要約】

【課題】有機SOG膜に含まれる有機成分を分解させる と共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させ る。

【解決手段】単結晶シリコン基板1の上にゲート絶縁膜2、ゲート電極3、ソース・ドレイン領域4が形成される。次に、プラズマCVD法を用いて、デバイスの全面にシリコン酸化膜5が形成される。続いて、シリコン酸化膜5の上に有機SOG膜6が形成される。そして、イオン注入法を用いて、フッ化シリコンイオン、フッ化ボロンイオン、アルゴンイオン、ボロンイオン、窒素イオンからなるグループから選択された一つのイオンを有機SOG膜6にドープすることで、有機成分を分解させる。その結果、有機SOG膜6は改質されたSOG膜7に変えられる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 SOG膜にイオン注入を行う工程を備え た半導体装置の製造方法。

【請求項2】 不活性ガスイオン、III b, IVb, V b, VIb, VII b, IVa, Vaの各族の元素単体イオ ン、またはこれら元素の化合物イオンからなるグループ から選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法 を用いてSOG膜にドープする工程を備えた半導体装置 の製造方法。

【請求項3】 不活性ガスイオン、ボロン、窒素、酸 素、アルミ、イオウ、塩素、ガリウム、ゲルマニウム、 ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、ヨウ素、インジウ ム、スズ、テルル、鉛、ビスマス、チタン、ニオブ、ハ フニウム、タンタルの元素単体イオンまたはこれら元素 の化合物イオン、フッ素の化合物イオンからなるグルー プから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入 法を用いてSOG膜にドープする工程を備えた半導体装 置の製造方法。

【請求項4】 不活性ガスイオン、ボロンもしくはヒ素 の元素単体イオン、またはこれら元素の化合物イオンか 20 らなるグループから選択された少なくとも一つのイオン をイオン注入法を用いてSOG膜にドープする工程を備 えた半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載の半 導体装置の製造方法において、前記SOG膜は有機SO G膜または無機SOG膜である半導体装置の製造方法。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項に記載の半 導体装置の製造方法によって形成されたSOG膜を多層 配線間の層間絶縁膜として用いる半導体装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方 法および半導体装置に係り、詳しくは、SOG (Spin 0 n Glass )膜の製造方法および当該SOG膜を用いた層 間絶縁膜に関するものである。

# [0002]

【従来の技術】近年、半導体集積回路のさらなる髙集積 化を実現するために、配線の微細化および多層化を進め ることが要求されている。配線を多層化するには各配線 間に層間絶縁膜を設けるが、その層間絶縁膜の表面が平 40 坦でないと、層間絶縁膜の上部に形成された配線に段差 が生じて断線などの故障が引き起こされる。従って、層 間絶縁膜の表面(すなわち、デバイスの表面)は可能な 限り平坦化されていなければならない。このように、デ パイスの表面を平坦化する技術は平坦化技術と呼ばれ、 配線の微細化および多層化に伴ってますます重要になっ

【0003】平坦化技術において最も多用される層間絶 縁膜としてSOG膜があり、特に層間絶縁膜材料のフロ

れている。SOGとは、シリコン化合物を有機溶剤に溶 解した溶液、および、その溶液から形成される二酸化シ リコンを主成分とする膜の総称である。SOG膜を形成 するには、まず、シリコン化合物を有機溶剤に溶解した 溶液を基板上に滴下して基板を回転させる。すると、当 該溶液の被膜は、配線によって形成される基板上の段差 に対して、その凹部には厚く、その凸部には薄く、段差・ を緩和するように形成される。その結果、当該溶液の被 膜の表面は平坦化される。次に、熱処理が施されると、 有機溶剤が蒸発すると共に重合反応が進行して、表面が 平坦なSOG膜が形成される。

【0004】SOG膜には、一般式(1)で表されるよ うに、シリコン化合物中に有機成分を含まない無機SO G膜と、一般式(2)で表されるように、シリコン化合 物中に有機成分を含む有機SOG膜とがある。

[0005] (SiO<sub>2</sub>), ..... (1)  $[R_1SiO_1]$ , ..... (2)

(n, X, Y;整数、R;アルキル基またはアリール 基)

無機SOG膜は、水分および水酸基を多量に含んでいる 上に、CVD (Chemical Vapor Deposition ) 法によっ て形成されたシリコン酸化膜に比べて脆弱であり、膜厚 を0.5 μπ 以上にすると熱処理時にクラックが発生し易 いという欠点がある。

【0006】一方、有機SOG膜は、分子構造上、アル キル基またはアリール基で結合が閉じている部分がある ため、熱処理時におけるクラックの発生が抑制され、膜 厚を0.5 ~1μπ 程度にすることができる。従って、有 機SOG膜を用いれば、膜厚の大きな層間絶縁膜を得る 30 ことができ、基板上の大きな段差に対しても十分な平坦 化が可能になる。

【0007】しかし、有機SOG膜には有機成分が含ま れているため、ビアホールを開口する際のエッチングに おいて、四フッ化炭素と水素との混合ガス系(CF.+ H.) を用いるとエッチングレートが遅くなる。そのた め、有機SOG膜にビアホールを開口する際のエッチン グでは、四フッ化炭素と酸素の混合ガス系を用いる必要 がある。一般に、層間絶縁膜にビアホールを開口する際 のエッチングでは、エッチングマスクとしてフォトレジ ストが用いられる。しかし、四フッ化炭素と酸素の混合 ガス系をエッチングガスとして用いると、フォトレジス トまでもエッチングされてしまう。その結果、フォトレ ジストでマスクされている有機SOG膜までもエッチン グされてしまい、微細なビアホールを正確に形成するこ とができなくなる。

【0008】また、無機SOG膜に比べれば少ないもの の、有機SOG膜にも水分および水酸基が含まれてい る。さらに、SOG膜の絶縁性および機械的強度は、C VD法によって形成されたシリコン酸化膜に比べて低 一特性を利用した平坦化技術において盛んな検討がなさ 50 い。そのため、一般に、SOG膜を層間絶縁膜として用

いる場合には、水分および水酸基を遮断する性質に加え て絶縁性および機械的強度が高い性質をもつ絶縁膜をS OG膜の上層および下層に形成したサンドウイッチ構造 が採用される。そのような絶縁膜としては、通常、CV D法によって形成されたシリコン酸化膜が用いられる。 【0009】しかし、有機SOG膜には有機成分が含ま れているため、ビアホールを開口する際のエッチング時 に、有機SOG膜中に含まれる水分や下層のシリコン酸 化膜からの酸素供給により、上層および下層のシリコン 酸化膜に比べて有機SOG膜が余分にエッチングされ る。また、エッチングマスクとして用いるフォトレジス トを除去する際のアッシング処理時には、有機SOG膜 に含まれる有機成分も分解するため、有機SOG膜が収 縮する。その結果、有機SOG膜にクラックが生じた り、有機SOG膜部分が後退してリセスが発生してしま う。リセスが発生すると、スパッタ法を用いて配線を形 成する際に、ビアホール内に配線を十分に埋め込むこと ができなくなり、良好なコンタクトが得られなくなる。 尚、リセスはレトログレッション (Retrogression) と もいう。また、有機SOG膜に含まれる有機成分が分解 20 すると、有機SOG膜の吸湿性が高まる。ちなみに、こ れらの問題については、〔C. K. Wang, L. M. Liu, H. C. Cheng, H. C. Huang, M. S. Lin, Proc. of IEEE VMI

【0010】そこで、特開平1-307247号公報に 開示されるように、有機SOG膜に酸素プラズマ処理を 施すことで、有機SOG膜中のC-Si結合をSi-O -Si結合に変化させ、有機SOG膜に含まれる有機成 分を分解する方法が提案されている。

C, p. 101 (1994). ] に詳しい。

【0011】図44に、有機SOG膜の酸素プラズマ処 30 理前後の赤外吸収スペクトルを示す。尚、有機SOG膜の組成は【CH、Si (OH)」】で、その膜厚は3000 Åである。その形成方法は、まず、前記組成のシリコン化合物のエタノール溶液を基板上に滴下して基板を回転速度;4800 rpmで20秒間回転させ、当該溶液の被膜を基板上に形成させる。次に、窒素雰囲気中において、100℃で1分間、200℃で1分間、300℃で1分間、22℃で1分間、300℃で30分間、順次熱処理が施されて有機SOG膜が形成される。続いて、処理時間;60秒間、高周波電力(RF Power);500 W、設定温度;360℃、酸素 40流量;600sccmの条件で有機SOG膜に酸素プラズマ処理が施される。

【0012】図44において、グラフ44-1は有機SOG膜の形成直後(酸素プラズマ処理が施される前)、グラフ44-2は酸素プラズマ処理が施された直後、グラフ44-3は酸素プラズマ処理が施されてからクリーンルーム内で大気中に3日間晒された後、グラフ44-4は酸素プラズマ処理を施されてからクリーンルーム内で大気中に7日間晒された後の有機SOG膜の赤外吸収スペクトルである。

【0013】グラフ44-1に示すように、酸素プラズマ処理前には、波数(WAVE NUMBER);約3000cm<sup>-1</sup>と125 0cm<sup>-1</sup>付近に有機成分に起因する吸収ピークが見られる。尚、約3000cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはC-H結合の伸縮に起因し、1250cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはC-H結合の変角に起因するものである。しかし、グラフ44-2~44-4に示すように、酸素プラズマ処理後には約3000 cm<sup>-1</sup>および1250cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークが見られない。従って、酸素プラズマ処理により、有機SOG膜に含まれる有機成分が分解されているのがわかる。

【0014】しかし、グラフ44-2に示すように、酸素プラズマ処理直後には3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>-1</sup>付近に水酸基に起因する吸収ピークが見られる。尚、3600cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはH-OH, Si-OHのO-H結合の伸縮に起因し、930 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはSi-OHのSi-O結合の伸縮に起因するものである。また、グラフ44-2~44-4に示すように、3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークは酸素プラズマ処理が施されてから時間を経るほど大きくなる。これは、酸素プラズマ処理が施された有機SOG膜が大気中の水分を吸収したためである。尚、酸素プラズマ処理を施さない場合でも、有機SOG膜は大気中の水分を吸収するため、3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークは時間を経るほど大きくなる。しかし、酸素プラズマ処理が施された場合には、その吸収ピークの増大がより顕著となる。

【0015】このように、有機SOG膜に酸素プラズマ 処理を施す方法には、有機成分が分解されるという利点 がある反面、膜中に含まれる水分および水酸基が増大す るという欠点がある。

【0016】SOG膜に含まれる水分および水酸基が増大するとポイズンドビアなどの不良が起こる。ポイズンドビアとは、配線に金属を用いた場合、ビアホール部に露出しているSOG膜に含まれる水分により、ビアホール部の配線が腐食される現象である。また、ビアホール部に露出しているSOG膜に含まれる水分とビアホール部の配線とが反応し、コンタクト抵抗が高くなるという問題もある。ちなみに、これらの問題については、〔C. Chiang, N. V. Lam, J. K. Chu, N. Cox, D. Fraser, J. Bozarth, B. Mumford, Proc. of IEEE VMIC, p. 404 (1987). 〕に詳しい。

【0017】これを防止するには、前記サンドウイッチ構造(CVD法によって形成されたシリコン酸化膜をSOG膜の上層および下層に形成する構造)を採用すると共に、上層のシリコン酸化膜を形成する前にSOG膜をエッチバックすればよい。そうすれば、ビアホールの断面が上層および下層のシリコン酸化膜だけで形成され、ビアホール部にSOG膜が露出しなくなる。しかし、SOG膜をエッチバックする工程が必要になるため、その分だけ製造工程が複雑化してスループットが低下するという問題がある。

50

【0018】そこで、有機SOG膜にイオン注入法を用いてフッ素をドープすることで、有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させる方法が提案されている〔L-J. Chen, S-T. Hsia, J-L. Leu, Proc. of IEEE VMIC, p.81 (1994). 参照〕。 同論文には、膜厚;4000Åの有機SOG膜へ、加速エネルギー;40keV または80keV で、ドーズ量;3 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>のフッ素イオンを注入し、425 ℃で30分間の熱処理を施した結果、有機SOG膜に含まれる水分を減少させることができたと記載されている。

【0019】また、有機SOG膜にイオン注入法を用いてシリコンまたはリンをドープすることで、有機成分を分解させる方法が提案されている [N. Moriya, Y. Shacham-Diamond, R. Kalish, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No.5, p. 1442 (1993). 参照]。

【0020】ちなみに、有機SOG膜にアルゴン, 窒素, 酸化窒素(N.O)などのプラズマ処理を施すことで、有機成分を分解させる方法も提案されている[C.K. Wang, L. M. Liu, H. C. Cheng, H. C. Huang, M. S. Lin, Proc. of IEEE VMIC, p.101 (1994). M. Matsu 20 ura, Y. Ii, K. Shibata, Y. Hayashide, H. Kotani, Proc. of IEEE VMIC, p.113 (1993).参照]。

#### [0021]

【発明が解決しようとする課題】しかし、有機SOG膜にイオン注入法を用いてフッ素をドープする方法には、以下の問題がある。

【0022】 (1) 配線にアルミニウムが用いられた場合、SOG膜中のフッ素によってアルミニウムが腐食される [Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 2045-2048 Part 1, No. 6B, June 1992 参照]。

【0023】(2) MOSトランジスタの上にフッ素をドープしたSOG膜が形成された場合、SOG膜中のフッ素によってゲート絶縁膜が低誘電率化されるため、ゲート絶縁膜の実効的な膜厚が厚くなる。その結果、閾値電圧が変化するなど、MOSトランジスタの素子特性が設計値とは異なったものになる。

【0024】(3) MOSトランジスタの上にフッ素をドープしたSOG膜が形成され、ソース・ドレイン領域がリンまたはボロンの不純物拡散によって形成されている場合、SOG膜中のフッ素によって当該不純物拡散が 40 抑制される。その結果、MOSトランジスタの素子特性が設計値とは異なったものになる。

【0025】また、有機SOG膜にイオン注入法を用いてリンまたはリンの化合物をドープする方法には、配線にアルミニウムが用いられた場合、SOG膜中の水分とリンとが反応してリン酸(H,PO、)が生成され、そのリン酸によってアルミニウムが腐食されるという問題がある。

【0026】そして、有機SOG膜にイオン注入法を用いてシリコンまたはシリコンの化合物をドープする方法 50

には、SOG膜の導電性が高くなり層間絶縁膜としての性能が劣化するという問題がある。

【0027】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであって、以下の目的を有するものである。

1) SOG膜に含まれる水分および水酸基を減少させる ことが可能な半導体装置の製造方法を提供する。

【0028】2)SOG膜に含まれる有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させることが可能な半導体装置の製造方法を提供する。

3) 平坦性に優れ、ポイズンドビアなどの不良を回避することが可能な層間絶縁膜を備えた半導体装置を提供する。

#### [0029]

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、SOG膜にイオン注入を行う工程を備えたことをその要旨とする。

【0030】請求項2に記載の発明は、不活性ガスイオン、III b, IVb, Vb, VIb, VII b, IVa, Vaの各族の元素単体イオン、またはこれら元素の化合物イオンからなるグループから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法を用いてSOG膜にドープする工程を備えたことをその要旨とする。

【0031】請求項3に記載の発明は、不活性ガスイオン、ボロン、窒素、酸素、アルミ、イオウ、塩素、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、ヨウ素、インジウム、スズ、テルル、鉛、ビスマス、チタン、ニオブ、ハフニウム、タンタルの元素単体イオンまたはこれら元素の化合物イオン、フッ素の化合物イオンからなるグループから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法を用いてSOG膜にドープする工程を備えたことをその要旨とする。

【0032】請求項4に記載の発明は、不活性ガスイオン、ボロンもしくはヒ素の元素単体イオン、またはこれら元素の化合物イオンからなるグループから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法を用いてSOG膜にドープする工程を備えたことをその要旨とする。

【0033】請求項5に記載の発明は、請求項1~4のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、前記SOG膜は有機SOG膜または無機SOG膜であることをその要旨とする。

【0034】請求項6に記載の発明は、請求項1~5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法によって形成されたSOG膜を多層配線間の層間絶縁膜として用いることをその要旨とする。

# [0035]

# 【発明の実施の形態】

(第1実施形態)以下、本発明を具体化した第1実施形態の製造方法を図1および図2に従って説明する。

【0036】まず、図1(a)に示すように、(100)p型(またはn型)単結晶シリコン基板1の上にゲ

ート絶縁膜2 (膜厚;100 Å) およびゲート電極3 (膜 厚:2000A) が形成される。そして、ゲート絶縁膜2お よびゲート電極3をマスクとするイオン注入法を用いて 基板1にn型(またはp型)不純物がドープされ、ソー ス・ドレイン領域4が自己整合的に形成されてMOSト ランジスタが完成される。

【0037】次に、図1(b)に示すように、プラズマ CVD法を用いて、デバイスの全面にシリコン酸化膜5 (膜厚;1500Å)が形成される。尚、このプラズマCV D法で用いられるガスは、モノシランと亜酸化窒素(S 10 i H<sub>1</sub> + N<sub>2</sub> O), モノシランと酸素 (S i H<sub>1</sub> + O:), TEOS (Tetra-ethoxy-silane) と酸素 (T EOS+O₁) などであり、成膜温度は300 ~900 ℃で ある。

【0038】続いて、図1 (c) に示すように、シリコ ン酸化膜5の上に有機50G膜6が形成される。有機5 OG膜6の組成は [CH, Si (OH),] で、その膜 厚は4000Åである。その形成方法は、まず、前記組成の シリコン化合物のエタノール溶液を基板1の上に滴下し て基板を回転速度;4800 rpmで20秒間回転させ、当該溶 20 液の被膜を基板1の上に形成させる。このとき、そのエ タノール溶液の被膜は、基板1上の段差に対して、その 凹部には厚く、その凸部には薄く、段差を緩和するよう に形成される。その結果、エタノール溶液の被膜の表面 は平坦化される。次に、窒素雰囲気中において、100℃ で1分間、200 ℃で1分間、300 ℃で1分間、22℃で1 分間、300 ℃で30分間、順次熱処理が施されると、エタ ノールが蒸発すると共に重合反応が進行して、表面が平 坦な有機SOG膜6が形成される。

【0039】そして、イオン注入法を用いて後記するグ 30 ループから選択された一つのイオンを有機SOG膜6に ドープすることで、有機成分を分解させると共に、膜中 に含まれる水分および水酸基を減少させる。その結果、 有機SOG膜6は、有機成分が含まれず、水分および水 酸基が僅かしか含まれないSOG膜(以下、改質SOG 膜という) 7に変えられる。

【0040】次に、図2(a)に示すように、プラズマ CVD法を用いて、改質SOG膜7の上にシリコン酸化 膜8 (膜厚;200 Å) が形成される。シリコン酸化膜8 の形成条件はシリコン酸化膜5と同じである。

【0041】続いて、図2(b)に示すように、四フッ 化炭素と水素の混合ガス系をエッチングガスとして用い る異方性エッチングが行われ、ソース・ドレイン領域4 の上の各膜5~8にピアホール9が形成される。

【0042】その後、図2(c)に示すように、スパッ タ法を用いてビアホール9内を含むデバイスの全面にア ルミニウム膜が堆積され、そのアルミニウム膜が所望の パターンになるように異方性エッチングが行われてソー ス・ドレイン電極 (ソース・ドレイン配線) 10が形成 される。

【0043】本実施形態の製造方法によれば、以下の作 用および効果を得ることができる。

●シリコン酸化膜5と改質SOG膜7とシリコン酸化膜 8とからなる3層構造の層間絶縁膜1.1がMOSトラン ジスタの上に形成されている。改質SOG膜7は有機S OG膜6と同様に、分子構造上、アルキル基またはアリ ール基で結合が閉じている部分があるため、熱処理時に おけるクラックの発生が抑制され、膜厚を0.5 ~1 μπ 程度にすることができる。従って、改質SOG膜7を用 いれば、層間絶縁膜11の膜厚を大きくすることがで き、基板1上の大きな段差に対しても十分な平坦化が可 能になる。

【0044】②各シリコン酸化膜5,8で改質SOG膜 7が挟まれたサンドウイッチ構造が採用されているの は、層間絶縁膜11全体としての絶縁性および機械的強 度を高めるためである。また、シリコン酸化膜5が設け られているのは、改質SOG膜7に僅かに含まれている 水分および水酸基がMOSトランジスタに与える影響を 無くすためである。そして、シリコン酸化膜8が設けら れているのは、改質SOG膜7が大気中の水分を吸収す るのを防ぐためである。

【0045】③改質SOG膜7には有機成分が含まれて いないため、ビアホール9を形成するためのエッチング を、四フッ化炭素と水素の混合ガス系の雰囲気中で行う ことができる。そのため、当該エッチングにおいて、エ ッチングマスクとしてフォトレジストを用いた場合で も、そのフォトレジストが侵されることはなく、そのフ ォトレジストでマスクされている改質SOG膜7がエッ チングされることもない。従って、微細なビアホール9 を正確に形成することができる。

【0046】④改質SOG膜7には有機成分が含まれて いないため、改質SOG膜7のエッチングレートは各シ リコン酸化膜 5,8と同じになる上に、エッチングマス クとして用いたフォトレジストを除去する際のアッシン グ処理時に改質SOG膜7が収縮することはない。その ため、改質SOG膜7にクラックが生じることはなく、 ビアホール9を形成する際にリセスが発生することはな い。従って、ピアホール9内にアルミニウム膜を十分に 埋め込むことが可能になり、ソース・ドレイン電極10 とソース・ドレイン領域4との間のコンタクトを良好に することができる。

【0047】⑤改質SOG膜7には有機成分が含まれ ず、水分および水酸基が僅かしか含まれないため、各シ リコン酸化膜5,8を省いて改質SOG膜7を単層で用 いることもできる。

【0048】(第2実施形態)次に、本発明を具体化し た第2実施形態の製造方法を図3および図4に従って説 明する。尚、本実施形態において、第1実施形態と同じ 構成部材については符号を等しくしてその詳細な説明を 50 省略する。

【0049】まず、図3(a)に示すように、p型(またはn型)単結晶シリコン基板1の上にゲート絶縁膜2 およびゲート電極3が形成され、ソース・ドレイン領域4が形成されてMOSトランジスタが完成される。そして、デバイスの全面に層間絶縁膜21が形成され、ソース・ドレイン領域4の上の層間絶縁膜21にビアホール22が形成される。その後、スパッタ法を用いてビアホール22内を含むデバイスの全面にアルミ膜が堆積され、そのアルミ膜が所望のパターンになるように異方性エッチングが行われてソース・ドレイン電極(ソース・10ドレイン配線)10が形成される。

【0050】次に、図3(b)に示すように、デバイスの全面にシリコン酸化膜5が形成される。続いて、図3(c)に示すように、シリコン酸化膜5の上に有機SOG膜6が形成され、イオン注入によって有機SOG膜6は改質SOG膜7に変えられる。

【0051】そして、図4(a)に示すように、改質SOG膜7の上にシリコン酸化膜8が形成され、層間絶縁膜11が形成される。次に、図4(b)に示すように、四フッ化炭素と水素の混合ガス系をエッチングガスとし20て用いる異方性エッチングが行われ、各膜5~8にビアホール9が形成される。

【0052】続いて、図4(c)に示すように、スパッタ法を用いてビアホール9内を含むデバイスの全面にアルミ膜が堆積され、そのアルミ膜が所望のパターンになるように異方性エッチングが行われて配線23が形成される。

【0053】このように、本実施形態では、第1配線層としてのソース・ドレイン配線10の上に、層間絶縁膜11を介して第2配線層としての配線23が形成されて30いる。この場合でも、MOSトランジスタおよび第1配線層に影響を与えることなく第1実施形態と同様の作用および効果を得ることができる。

【0054】(改質SOG膜7の構造および各種特性) 次に、改質SOG膜7の構造および各種特性について調べた結果を述べる。改質SOG膜7の構造については、 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 法、SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy) 法、ESR (Electron Spin Resonance) 法、TDS (Thermal Desorpt ion Spectroscopy) 法を用いて評価し、プラズマ耐性、 耐熱性、および吸湿性の評価結果とあわせて検討した。 改質SOG膜7の電気的特性については、アルミニウム 電極を用いたMOS (Metal Oxide Semiconductor ) キャパシタを作製し、高周波CV (Capacitance Voltage ) 法を用いて評価した。

【0055】膜の安定性に関して、耐熱性、プラズマ耐性、水分透過性、吸湿性に着目して評価した。耐熱性は、窒素雰囲気で熱処理した前後の膜厚変化に着目して評価した。また、TDS 法を用いて脱離するガスを分析し、FT-IR 法による赤外吸収スペクトル(FT-IR スペク 50

トル)の変化と比較して検討した。プラズマ耐性は、プラズマ(レジストをアッシングする条件)に晒した前後の膜厚変化や赤外吸収スペクトルの変化に着目して評価した。吸湿性や水分透過性については、クリーンルーム内に放置した前後、およびプレッシャー・クッカー試験(PCT)を行った前後の赤外吸収スペクトルの変化に着目して評価した。各SOG膜6,7の膜厚は、断面SEM(Scanning Electron Microscope) 法を用いて評価した。各SOG膜6,7の電気的特性は、(100)n型単結晶シリコン基板上にアルミニウム電極を用いたMOSキャパシタを作製し、高周波CV法(周波数; 1MHz )を用いて評価した。MOSキャパシタは電極形成後に、フォーミングガス(H2/N2=1/9)中で450℃で15分の熱処理を施した。

【0056】 [A. 改質SOG膜7の構造変化] <A-1. 改質SOG膜7中の化学結合 (FT-IR 法) > 図5に、有機SOG膜6に種々のイオンが注入された直 後の赤外吸収スペクトルをFT-IR 法によって測定した結 果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー; 140keV、ドーズ量;1 ×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>であり、イオン注入後 に300 ℃で30分間の熱処理が行われる。また、イオン注 入後の熱処理については省いても同様な結果を得ること ができる。

【0057】図5において、グラフ5-1は有機SOG 膜6の形成直後(イオン注入が行われる前)、グラフ5-2はフッ化シリコン(SiF,)イオンが注入された直後、グラフ5-3はフッ化ボロン(BF;)イオンが注入された直後、グラフ5-4はアルゴンイオンが注入された直後、グラフ5-6はシリコンイオンが注入された直後、グラフ5-6はシリコンイオンが注入された直後、グラフ5-7はボロンイオンが注入された直後、グラフ5-8はフッ素イオンが注入された直後の改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルである。

【0058】グラフ5-1に示すように、イオン注入前には、波数(WAVE NUMBER);約3000cm<sup>-1</sup>と1250cm<sup>-1</sup>付近に有機成分に起因する吸収ピークが見られる。尚、約3000cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはC-H結合の伸縮に起因し、1250cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはC-H結合の変角に起因するものである。しかし、グラフ5-2~5-8に示すように、イオン注入後には約3000cm<sup>-1</sup>および1250cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークが見られない。また、グラフ5-2~5-8に示すように、注入するイオン種を変えても改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルは変化しないことがわかる。従って、イオンが注入されることで、有機SOG膜6に含まれる有機成分が分解されることがわかる。

【0059】ところで、改質SOG膜7に水分および水酸基が含まれているならば、図44に示す酸素プラズマ処理を施した場合のように、3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>-1</sup>付近に水酸基に起因する吸収ピークが見られるはずである。尚、3600cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークはH-OH, Si-

OHのO-H結合の伸縮に起因し、930 cm<sup>-1</sup>付近の吸収 ピークはSi-OHのSi-O結合の伸縮に起因するも のである。しかし、グラフ5-2~5-8には、そのよ うな吸収ピークは見られない。従って、イオンが注入さ れた直後には、有機SOG膜6に比べて改質SOG膜7 に含まれる水分および水酸基が減少していることがわか

【0060】図6に、有機SOG膜6にイオンが注入さ れた前後の赤外吸収スペクトルをFT-IR 法によって測定 した結果を示す。尚、イオン注入の条件およびイオン種 10 は図3におけるそれと同じであり、イオン種を変えても 改質SOG膜7の赤外吸収スペクトルは変化しない。

【0061】図6において、グラフ6-1は有機50G 膜6の形成直後、グラフ6-2はイオンが注入された直 後、グラフ6-3はイオンが注入されてからクリーンル ーム内で大気中に1日間晒された後、グラフ6-4はイ オンが注入されてからクリーンルーム内で大気中に10 日間晒された後の改質SOG膜7の赤外吸収スペクトル である。

【0062】グラフ6-2~6-4に示すように、イオ 20 ン注入が行われてから時間を経ても3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>1</sup>付近の吸収ピークはほとんど大きくならない。従っ て、改質SOG膜7に含まれる水分および水酸基は時間 を経ても増大しないことがわかる。一方、図44に示す ように、酸素プラズマ処理が施された有機SOG膜で は、3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークが時間を 経るほど大きくなっている。つまり、酸素プラズマ処理 が施された有機SOG膜に比べて、改質SOG膜7の吸 湿性は低下していることがわかる。

【0063】図7および図8に、有機SOG膜6に注入 30 するイオンのドーズ量を変化させた場合の赤外吸収スペ クトルをFT-IR 法によって測定した結果を示す。尚、イ オン注入の条件は、図7に示すのは加速エネルギー;30 keV の場合、図8に示すのは加速エネルギー;140keVの 場合であり、それぞれイオン注入後に300 ℃で30分間の 熱処理が行われる。尚、イオン注入後の熱処理について は省いても同様な結果を得ることができる。また、注入 するイオン種については図5に示したものと同じであ り、イオン種を変えても改質SOG膜7の赤外吸収スペ クトルは変化しない。

【0064】図7および図8において、グラフ7-1お よびグラフ8-1は有機SOG膜6の形成直後、グラフ 7-2およびグラフ8-2はドーズ量;1×10<sup>14</sup>cm<sup>-1</sup>、 グラフィー3およびグラフ8-3はドーズ量;1 ×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>、グラフ7-4およびグラフ8-4はドーズ量;1 ×10<sup>18</sup>cm<sup>-1</sup>の場合の赤外吸収スペクトルである。

【0065】グラフ7-1~8-4に示すように、イオ ンのドーズ量が増えるほど3600cm<sup>-1</sup>および930 cm<sup>-1</sup>付近 の吸収ピークが小さくなっている。従って、注入される イオンのドーズ量を増やすことにより、改質SOG膜7 50

に含まれる水分および水酸基が減少することがわかる。 但し、ドーズ量:1×10<sup>11</sup>cm<sup>-1</sup>の場合には、有機SOG 膜6の形成直後よりも膜中に含まれる水分および水酸基 が増大している。しかし、図44に示すプラズマ処理を 施した場合に比べれば、その増大の割合は極めて小さ

【0066】このように、本実施形態によれば、有機S OG膜7に含まれる水分および水酸基が増大されないた め、有機SOG膜6をエッチバックする工程を設けるこ となく、ビアホール9においてポイズンドビアなどの不 良が起こるのを防止することができる。従って、本実施 形態によれば、有機SOG膜に酸素プラズマ処理を施す 従来例に比べて製造工程が簡単になり、スループットを 向上させることができる。

【0067】図9に、有機SOG膜6にアルゴンイオン が注入された直後の赤外吸収スペクトルをFT-IR 法によ って測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加 速エネルギー;140keV、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>であ る。

【0068】改質SOG膜7では、-CH(約3000cm<sup>-1</sup> 付近) やSi-CH, (1250cm<sup>-1</sup>付近) に関する吸収ピ ークが見られない。これは有機SOG膜6中の有機成分 が分解したことを示唆している。また、O-H (3500cm 1付近) やSi-O (1100cm-1付近)の吸収強度には、 イオン注入前後で、あまり大きな変化が無いことも分か

【0069】アルゴンは不活性な元素であるので、注入 されたイオン衝撃のエネルギが、上記過程の主たる要因 であると考えられる。さらに、図5に示すように、その 他のイオンでも同様の結果が得られており、注入するイ オン種に依存しない過程が主たる要因であることを示唆 している。また、有機SOG膜6中に含まれている化学 結合の結合エネルギー (Si-O: 800kJ/mol, Si-C: 452 kJ/mol, C-H: 338 kJ/mol, O-H: 428 kJ/molmol ) に着目すると、Si-Oの結合エネルギーは他の 結合の2倍程度大きい。その結果として、Si-O結合 の切断は顕著でなく、CーH結合が優先的に切断されて いると考えられる。さらに、改質SOG膜7の赤外吸収 スペクトルにおいて、 900cm<sup>-1</sup>付近と2100~2300cm<sup>-1</sup>に も吸収ピークが新たに発生することが分かった。これら の吸収は、Si-H結合に関するものと考えられる。 【0070】<A-2. 炭素濃度(SIMS 法) >図10

に、イオン注入によって分解された有機成分(特に、炭 素)の存在の有無を調べることを目的として、イオン注 入前後の炭素濃度の深さ方向分布についてSIMS法を用い て評価した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速 エネルギー;140keV、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>である。 図10から、A-1. で述べたように有機成分が分解し ても、ほとんどの炭素原子は膜中に残留していることが 分かった。このとき、炭素濃度は膜中で均一であり、イ

オン注入前後で深さ分布の変化がないことが分かった。 この結果は、炭素は揮発性化合物に変化せず、膜中に留 まっていることを示唆している。また、その他のイオン (例えば、フッ素や窒素など)を注入した場合でも、炭 素の濃度分布が変化せず、膜中に残留することを確認し た。

【0071】尚、RBS(Rutherford Back Scattering

method )による膜中の平均原子数の比は、有機SOG膜6ではO/Si;1.67, C/Si;0.3、改質SOG膜7ではO/Si;1.72, C/Si;0.3である。【OO72】一方、酸素プラズマ処理を用いて改質した場合、有機SOG膜6中の炭素(プラズマ処理前は5×10<sup>12</sup>cm<sup>-3</sup>)が1×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>程度に減少することが既に報告されている(C. K. Wang, L. M. Liu, H. C. Cheng, H. C. Huang, M. S. Lin, Proc. of IEEE VMIC, p. 101(1994)、参照】。イオン注入法を用いた改質SOG膜7では、炭素がほとんど残留しているので、酸素プラズマ処理を用いた場合とは異なる特性をもつことが期待される。

【0073】 < A-3. ダングリングボンド(ESR法) > 20 図11に、有機SOG膜6にアルゴンイオンが注入された直後のダングリングボンドをESR 法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー;140keV、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-7</sup>である。

【0074】有機SOG膜6では、基板表面に存在する Pbセンタ(g=2,0064)以外は観測されなかった。このとき のPbセンタの面密度は3.2 ×10<sup>11</sup>cm<sup>-1</sup>であった。一 方、改質SOG膜7では、炭素のダングリングボンド(g = 2.0025)が観測されるようになる。このときの炭素の ダングリングボンドの面密度は3.0 ×10 tcm であっ た。一方、図10の炭素濃度を深さ方向に積分すると炭 素原子の面密度は、5×10<sup>17</sup>cm<sup>-1</sup>となる。炭素には結合 手が4 本あるので、全ての炭素の結合手が未結合であっ た場合、2 ×10<sup>11</sup>cm<sup>1</sup>のダングリングボンドが存在する ことになる。ところが、実際に観測された炭素のダング リングボンドの面密度が3.0 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>であることか ら、膜中炭素の結合手の99.85%は、膜中に存在する原子 (水素,酸素,炭素,シリコン)と結合していることに なる。さらに、図9では、炭素と水素の結合に関する吸 収は観測されていないので、炭素同士で結合している か、またはシリコンや酸素と結合していることが推察さ れる。

## 【B. 改質SOG膜7の安定性】

<B-1. 耐熱性>耐熱性の指標として、まず、改質SOG膜7の膜厚減少に着目して評価した。図12に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を窒素雰囲気中で30分間の熱処理を施したときの膜厚変化について示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー;140keV、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>である。

【0075】有機SOG膜6に熱処理を施した場合、熱 処理温度が高くなるに従って膜厚が減少する。この膜厚 減少は、熱処理温度が高くなるにしたがって膜が緻密に なることが原因であると考えられる。一方、改質SOG 膜7は800 ℃で熱処理しても膜厚が減少しない。また、 改質SOG膜7の膜厚は有機SOG膜6を800 ℃で熱処 理した場合の膜厚と同程度になっている。これから、改 質SOG膜7では、有機SOG膜6を800 ℃で熱処理し た場合と同程度まで膜が緻密化していることがわかる。 【0076】 < B-2. 熱脱離ガス特性>図13に、有 機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質 SOG膜7を窒素雰囲気で30分間の熱処理を施し、FT-I R 法を用いて評価した結果を示す。400 ℃以上の熱処理 では、温度を上げるにしたがって、Si-Hに関すると 予測される吸収ピーク(900cm<sup>-1</sup>付近と2100~2300cm<sup>-1</sup>) が徐々に減少していることが分かる。

【0077】図14に、改質SOG膜7を窒素雰囲気で30分間の熱処理を施し、TDS 法を用いて評価した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー;140k eV、ドーズ量;1 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>である。

【0078】400 ℃以上の熱処理では水素の脱離が観測される。FT-IR 法で観測されたSiーHに関すると予測される吸収ピークの挙動と傾向が一致するので、SiーHから解離した水素がTDS 分析で観測されたものと考えられる。この結果、900cm<sup>-1</sup>付近と2100~2300cm<sup>-1</sup>の吸収はSiーHに関する吸収であると考える。このことは、これまでに報告されていない。

【0079】イオンを注入することで形成されるSi一 H結合の形成過程には、イオン衝撃によって解離した水 素(①メチル基を構成する炭素から解離した水素、②Si-OHまたはH.Oから解離した水素)が関係してい ると考えれられる。すなわち、酸素や炭素が解離することによって形成されたシリコンのダングリングボンド を、①または②の水素が終端していると考えられる。

【0080】さらに、TDS 法を用いて改質SOG膜7と有機SOG膜6とを比較したところ、改質SOG膜7における各m/eの相対強度は、H<sub>1</sub>(m/e=2);13、CH<sub>1</sub>(m/e=15);0.1、H<sub>1</sub>O(m/e=18);0.1、CO(m/e=28);2.4、CO<sub>1</sub>(m/e=44);2.5 である。一方、有機SOG膜6における各m/eの相対強度は、H<sub>1</sub>,CH<sub>1</sub>,H<sub>1</sub>O,CO,CO<sub>2</sub>で同じ1.0 である。このように、改質SOG膜7の方が、H<sub>1</sub>O(m/e=18)やCH<sub>1</sub>(m/e=14,15)に関する脱離が少なく、H<sub>1</sub>(m/e=2)やCO<sub>1</sub>(m/e=28,44)が多いことが分かった。

【0081】<B-3.プラズマ耐性>酸素プラズマ耐性の指標として、改質SOG膜7の膜厚減少に着目して評価した。図15に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を酸素プラズマに晒したときの膜厚変化について示す。尚、イオン注入の条50件は、加速エネルギー;140keV、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm

⁴である。

【0082】有機SOG膜6を酸素プラズマに晒した場 合、膜厚が16%減少したのに対して、改質50G膜7を 酸素プラズマに晒した場合は、膜厚が減少しないことが 分かった。但し、改質SOG膜7の膜厚は有機SOG膜 6に比べて25%減少している。以上の結果から、有機成 分が分解して消滅するような条件でイオン注入した場 合、酸素プラズマ耐性の優れた膜に改質されていること が分かった。また、酸素プラズマに晒した場合よりもイ オン注入した場合の方が膜厚減少が大きいことから、イ 10 オン注入した方が膜の密度が大きいと考えられる。

【0083】次に、イオン注入法を用いて膜表面だけを 改質した場合のアッシング耐性を評価した。図16に、 アッシング処理前後の赤外吸収スペクトルをFT-IR 法で 測定した結果を示す。アッシングは、μ波ダウン・フロ ーを用いて、膜厚10μmのレジストを除去できる条件で 行った。図16から、注入エネルギ20keV でアルゴンイ オンを注入した場合、改質SOG膜の内部の有機SOG 膜は改質されずに残っていることが分かった。さらに、 この試料に対してアッシング処理を施しても、下地の有 20 機SOG膜6のメチル基の量が変化しないことが分かっ た。この結果、イオンをドーズする深さが極浅い領域で あっても、アッシング耐性が向上することが分かった。 【0084】<B-4. 水分透過性と吸湿性>有機SO G膜6を酸素プラズマに晒すと有機成分が分解すること が知られているが、その場合には、膜中水分が増大する こと、およびSi-Oに関する赤外吸収強度が増加する ことが既に報告されている [C. K. Wang, L. M. Liu, H. C. Cheng, H. C. Huang, M. S. Lin, Proc. of IEEE VMIC, p. 101 (1994). 参照]。

【0085】そこで、イオン注入で改質された改質SO G膜7、酸素プラズマに晒すことによって改質された有 機SOG膜6, 改質していない有機SOG膜6の吸湿性 について比較した。図17に、それぞれの改質処理前 後、および改質後にクリーンルーム内で大気中に放置 し、膜中の水分を評価した結果を示す。膜中の水分量 は、赤外吸収スペクトルのO-Hに関する吸収(3500cm 1付近)の面積強度を指標とした。このときのイオン種 はアルゴンであり、注入エネルギは140keVである。酸素 プラズマに晒した場合、処理前後での水分増加だけでな 40 く、1日後でも水分が増加していることが分かる。-方、イオン注入の場合には、イオン注入後に増加してい ないだけでなく、クリーンルーム内で大気中に放置して も水分の増加は小さい。さらに、イオン注入した場合、 改質しなかったものよりも吸湿が少なかった。

【0086】イオン注入した場合に吸湿が少ない原因と して、以下の膜構造が関係していると考えられる。 (i) B-2. で述べたように、イオン注入した膜中に多 くのSi-H結合をもつ〔M. Doki, H. Watatani, Y. F urumura, Proc. of IEEE VMIC, p. 235(1994). 参照]。

16

【0087】(2) B-1. およびB-3. で述べたよう に、イオン注入した膜の密度が最も高く、緻密な構造で ある〔下川, 宇佐見, 時藤, 平下, 吉丸, 信学技報, Vo 1.92, No.369, SDM92-133(1992)p.89.参照]。

【0088】図18に、改質SOG膜7の水分の透過性 について調べる目的で、PCT (120℃, 2 気圧の飽和蒸気 圧雰囲気) した結果を示す。FT-IR 法を用いて、有機S OG膜6中の0-Hに関する吸収ビーク(3500cm 1付 近)の面積強度を求め、PCT時間との関係をプロットし た。イオン注入法を用いて極表面だけを改質した試料 (Ar'20keV) を作製し、膜全体を改質したもの(A r'140keV) や改質しなかったものと比較した結果、以 下のことが分かった。

【0089】(1) 改質していない有機SOG膜6をPCT した場合、3500cm<sup>-1</sup>付近(O-Hに関する)の吸収強度 が劇的な増加を示す。

(2) 改質した膜では、3500cm<sup>-1</sup>付近(O-Hに関する) の吸収強度の増加は小さい。膜表面だけを改質した試料 でも、膜全体を改質したものと同程度である。

【0090】(3) 膜表面だけを改質した場合、膜内部に は改質されていない部分が存在するので、PCT して膜内 部の未改質の部分まで水分が到達すると(1)のような 変化を示すことが予測される。しかし、今回のPCT 時間 の範囲(60時間後まで)では変化は小さかった。

【0091】以上の結果から、イオンを注入することで 水分の透過性を抑制する層を形成できたと考えられる。

[C. 電気的特性(誘電率)] 図19に、MOSキャパ

シタの蓄積容量値と断面SEM 法による観察から得られた 膜厚を用いて、比誘電率を算出した結果を示す。有機S OG膜6の比誘電率は3.1 であり、イオンを注入しない で酸素プラズマ処理を施した有機SOG膜6は、高誘電 率化(比誘電率が6.9)していた。これは、膜中に水分 が多く含まれていることが原因であると考えられる(k. Murase, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 1385 (199 4). 参照]。それに対して、どのイオン(B', N', F', P', Ar') を注入して改質した改質SOG膜 7も、比誘電率は3.5 前後になることが分かった。この 結果は、それぞれのイオン種が電気的に有効な状態で無 いことを示唆している。誘電率が比較的低い原因は不明 であるが、今後、改質された有機SOG膜6中に残留し ている炭素の構造について考察していく必要があると考 えている。

【0092】 [D. ビア・ホール形状] 図20~図25 は、ビアホール9の断面状態を断面SEM 法で観察した顕 微鏡写真である。図20は有機SOG膜6にイオン注入 を行わない場合、図21は有機SOG膜6にフッ素イオ ンを注入した場合(加速エネルギー;100keV、ドーズ 量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>)、図22は有機SOG膜6に窒素イ オンを注入した場合(加速エネルギー:80keV、ドーズ 50 量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>)、図23は有機SOG膜6にアルゴ

ンイオンを注入した場合 (加速エネルギー:140keV、ド ーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>)、図24は有機SOG膜6にリ ンイオンを注入した場合 (加速エネルギー; 140keV、ド ーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>)、図25は有機SOG膜6に酸 素プラズマ処理が施された場合(酸素プラズマ処理の条 件は図44におけるそれと同じ)を示す。

【0093】図20に示すように、有機SOG膜6に何 の処理も行われない場合には、リセスが発生している。 しかし、図21~図24に示すように有機SOG膜6に イオン注入が行われた場合には、図25に示す酸素プラ 10 ズマ処理が施された場合と同様に、リセスは発生してい ない。この結果からも、改質SOG膜7には有機成分が 含まれていないことがわかる。また、窒素イオンの注入 についても、上記の各イオンと同様の効果があることが

【0094】上記のA. ~D. の結果をまとめると以下 のようになる。改質SOG膜7の構造に関して以下のこ とが分かった。

(1) C-H 結合は減少する。

- (3) S i H結合が存在する。 (4) 炭素は膜中に残留している。
- 【0096】(5) 膜中のダングリングボンドの数のほと んどが炭素のものである。
- (6) ダングリングボンドの数は膜中の炭素原子の数より 2 桁程度少ない。

改質SOG膜7の安定性について、イオンを注入しなか った有機SOG膜6の結果と比較して、以下のことが分 かった。

【0097】(1) 耐熱性では、800 ℃まで膜厚減少がな 30 い。昇温しても水やCHX の脱離量は少ない。但し、水素 や炭素酸化物は比較的多く脱離する。

(2) プラズマ(特にレジストのアッシング条件) に晒し ても、膜収縮が生じない。

【0098】(3) 吸湿性は小さく、水分の透過は少なく なる。

改質SOG膜7の誘電率に関して以下のことが分かっ た。

(1) イオンを注入すると誘電率は高くなる。

【0099】(2) 注入するイオンに依存せず、比誘電率 40 は3.5 になった。改質SOG膜7を層間絶縁膜として適 用した場合、図2(c)に示すようにビアホール9の側 壁に改質SOG膜7が露出する構造であっても、図21 ~図25に示すようにリセスが発生することはなく良好 なピアホール9の断面形状が得られることを確認した。\*

Si-CH,→(結合開裂、再結合)→H-Si, C-C, C-O

..... (3)

で表される。

一方、酸素プラズマによるメチル基の分解は、式(4) **%** [0108]

\*【0100】次に、上記のA. ~D. を補完するため に、以下の各種特性について調べた結果を述べる。図2 6および図27に、改質SOG膜7におけるドーズ量の 違いによる髙周波CV特性の変化を示す。これより、ドー ズ量は1 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>以上必要であることがわかる。

18

【0101】図28に、改質SOG膜7におけるリーク 電流のドーズ量依存性を示す。但し、有機SOG膜6の 膜厚は、イオン注入無し、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>,1 ×10<sup>16</sup>cm<sup>-1</sup>については2500Åであり、ドーズ量;1×10 "cm"については3000Åである。ドーズ量;1 ×10"cm <sup>3</sup>では、有機SOG膜の膜厚が厚いにも関わらずリーク 電流が多いことから、膜質が悪いことがわかる。

【0102】図29に、改質SOG膜7におけるドーズ 量の違いによる赤外吸収スペクトルの変化を示す。イオ ン注入無し(有機SOG膜6), ドーズ量;1 ×10<sup>11</sup>cm "ではC-Hのピークが大きく、有機成分が多く残って いる。また、ドーズ量;1 ×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>では0-Hのピー クが大きいことから、膜が水分を吸収するか又は膜中で 水分が生成されていることがわかる。それに対して、ド 【0095】(2) Si-O結合の減少は比較的小さい。 20 ーズ量;1 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>,1 ×10<sup>16</sup>cm<sup>-1</sup>では0-Hのピー クが小さいことから、水分が少ない良質な膜であること がわかる。

> 【0103】図30に、改質SOG膜7の熱処理による 高周波CV特性の変化を示す。改質SOG膜7は熱処理を 施しても特性カーブがほとんど変化しないことから、熱 的に安定であることがわかる。但し、熱処理を施すと、 ヒステリシスは若干大きくなる。

> 【0104】図31に、熱処理温度の違いによる酸素プ ラズマ耐性を示す。改質SOG膜7は酸素プラズマ処理 を施して熱処理温度を上げても誘電率がほとんど変化し ない。これより、良質で安定な膜であることがわかる。 【0105】図32に、ドーズ量の違いによる酸素プラ ズマ耐性を示す。ドーズ量;1 ×10<sup>14</sup>cm<sup>-1</sup>では酸素プラ ズマ処理を施すと誘電率が大幅に増加し、イオン注入無 し(有機SOG膜6)と同程度になる。これより、酸素 プラズマ耐性を向上させるには、有機SOG膜6中の有 機成分をイオン注入によって分解することが重要である ことがわかる。

【0107】尚、イオン注入によるメチル基の分解は、 式(3)で表される。

が正しいことがわかる。

【0106】図33に、改質SOG膜7のXPS (X-ra

y Photoemission Spectroscopy) スペクトル(CIS)を

示す。改質SOG膜7中にはC-C結合およびC-O結

合が存在する。これより、前記した図17における推察

30

図26~図30に示す結果をまとめると以下のようにな る。

(1) 改質SOG膜7は、ドーズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>2</sup>以上に おいて、ヒステリシスの小さい良質な膜となる。

【0109】(2) 改質SOG膜7のリーク電流は、有機 SOG膜6と比べて小さくなる。

- (3) 改質SOG膜7は酸素プラズマに暴露されても膜質 の劣化が少ない。
- (4) 改質SOG膜7の誘電率は約3.5 になり、酸素プラ ズマの暴露および熱処理によって変化しない。

【0110】(5) 注入するイオン種に依存せず、改質S OG膜7の誘電率は約3.5 になる。

(6) 改質SOG膜7中に残留する炭素は、新たにC-C 結合やC-O結合を形成する。

【0111】(7) 改質SOG膜7の構造は、有機SOG 膜6に酸素プラズマ処理を施した場合の構造とは異な る。

次に、図26~図30に示す各種特性を補完するため に、以下の各種特性について調べた結果を述べる。

【0112】図34に、有機SOG膜6にアルゴンイオ 20 ンを注入して形成した改質SOG膜7を酸素プラズマに 晒して窒素雰囲気中で熱処理を行った場合に、アルゴン イオンのドーズ量を変化させたときの膜厚変化について 示す。尚、酸素プラズマ処理の条件は、マイクロウエー ブダウンフロー装置を用い、マイクロウエーブ出力:10 00%、ガス種;酸素,窒素,水素の混合ガス、圧力;40 OPa 、処理温度;220℃、処理時間;2.5minである。熱 処理の条件は、処理温度;300 ~800 ℃、処理時間;30 min である。また、イオン注入の加速エネルギー;140k eVである。

【0113】図15に関して説明したように、有機SO G膜6を酸素プラズマに晒した場合には膜厚が大きく減 少する。また、改質SOG膜7を酸素プラズマに晒した 場合でも、ドーズ量;1×10"cm"のときにはやはり膜 厚が減少する。従って、酸素プラズマに晒した際におけ る改質SOG膜7の膜収縮を防止するには、ドーズ量; 1 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>以上必要なことがわかる。

【0114】図35は、アルゴンイオンのドーズ量;1 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>、加速エネルギー; 20keV の場合におけるビ アホール9の断面状態を断面SEM 法で観察した顕微鏡写 40 真である。また、図36は、アルゴンイオンのドーズ 量;1 ×10<sup>16</sup>cm<sup>-1</sup>、加速エネルギー;90keV の場合にお けるビアホール9の断面状態を断面SEM 法で観察した顕 微鏡写真である。

【0115】図35および図36ではリセスが発生して いるのに対し、図23 (加速エネルギー;140keV) では リセスが発生していない。これらの結果から、改質SO G膜7の膜収縮を防止するには、アルゴンイオンのドー ズ量;1×10<sup>15</sup>cm<sup>-1</sup>以上、加速エネルギー;140keV以上 必要であることが分かる。

20

【0116】図37に、図14と同様の条件でH.O(m /e=18)についてTDS 法を用いて評価した結果を示す。図 14に関して説明したように、改質SOG膜7はH,O (m/e=18)やCH<sub>3</sub>(m/e=15) に関する脱離が少ないことが 分かる。

【0117】図38および図39は、ビアホール9内に タングステンプラグを形成した場合の断面状態を断面SE M 法で観察した顕微鏡写真である。図38は有機SOG 膜6にイオン注入を行わない場合、図39は有機SOG 膜6にアルゴンイオンを注入して改質SOG膜7を形成 した場合(ドーズ量:1 ×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>、加速エネルギー; 140keV) である。

【0118】図38に示すように、アルゴンイオンを注 入しない場合にはピアホール9内にタングステンプラグ が埋め込まれていない。これは、有機SOG膜6からH ,OやCH,が脱離したためであると考えられる。一 方、図39に示すように改質SOG膜7ではピアホール 9内がタングステンプラグで完全に埋め込まれている。 これは、図14および図37に示すように、改質SOG 膜7ではH,OやCH,に関する脱離が少ないためであ ると考えられる。

·【0119】図40は、改質SOG膜7に狭い間隔でメ タルトレンチを形成した場合の断面状態を断面SEM 法で 観察した顕微鏡写真である。改質SOG膜7は平坦性が 高い上に、膜に割れや剥がれなどが生じていないことが

【0120】図41に、タングステンプラグまたはアル ミ電極が形成されたピアホール 9 を1000個シリーズに接 続した場合の抵抗値のばらつきを示す。図41(a)は 有機SOG膜6にイオン注入を行わないでビアホール9 およびアルミ電極を形成した場合、図41(b)はアル ゴンイオンを注入した改質SOG膜7にビアホール9お よびアルミ電極を形成した場合、図41(c)はアルゴ ンイオンを注入した改質SOG膜7にピアホール9およ びタングステンプラグを形成した場合である。尚、ビア ホール9の直径は0.7 μm である。改質SOG膜7の場 合の抵抗値は、有機SOG膜6の場合の抵抗値に比べて はるかに小さくなっていることが分かる。

【0121】図42に、改質SOG膜7中のダングリン グボンド、炭素原子、炭素のダングリングボンドの各密 度を示す。改質SOG膜7中のダングリングボンドの密 度は、炭素原子の密度よりも2桁も小さくなっているこ とが分かる。

【0122】図43に、有機SOG膜6を300 ℃で熱処 理した後にアルゴンイオンを注入して改質SOG膜?を 形成した場合の密度の変化を示す。改質SOG膜7の密 度は、密度が高い膜として知られているPE-TEOS 膜と比べてもさらに高くなっていることが分かる。

【0123】以上詳述したように、改質SOG膜7を作 50 製するために有機SOG膜6に注入するイオンに関し

て、以下の作用および効果を得ることができる。

①上記の各イオン(フッ化シリコンイオン、フッ化ボロ ンイオン、アルゴンイオン、リンイオン、シリコンイオ ン、ボロンイオン、フッ素イオン、窒素イオン)のう ち、フッ素イオン単体を除く各イオンについては、アル ミを腐食させる性質、ゲート絶縁膜2を低誘電率化させ る性質、ソース・ドレイン領域4におけるリンまたはボ ロンの不純物拡散を抑制させる性質、のいずれも有して いない。従って、これらのイオン(フッ化シリコンイオ ン、フッ化ボロンイオン、アルゴンイオン、シリコンイ 10 オン、ボロンイオン、窒素イオン)を有機SOG膜6に 注入すれば、前記したフッ素イオンに関する問題点を回 避することができる。その結果、配線にアルミが用いら れた場合でも、その配線が腐食されることはない。ま た、ゲート絶縁膜2が低誘電率化されることはない。そ して、ソース・ドレイン領域4がリンまたはボロンの不 純物拡散によって形成されている場合でも、その不純物 拡散が抑制されることはない。従って、MOSトランジ スタの素子特性を設計値通りにすることができる。

【0124】②リンイオンおよびリンの化合物イオンに 20 ついては、有機SOG膜6中の水分とリンとが反応してリン酸(H,PO,)が生成されることがあり、そのリン酸によってアルミが腐食される恐れがある。また、シリコンイオンおよびシリコンの化合物イオンについては、改質SOG膜7の導電性が高くなる恐れがある。従って、リンイオン、リンの化合物イオン、シリコンイオン、シリコンの化合物イオンについては、フッ素イオン単体ほどではないにしても、有機SOG膜6へ注入するイオンとしてはあまり望ましくないといえる。

【0125】③シリコンおよびシリコンの化合物イオン 30 については、改質SOG膜7の導電性が高くなり、層間 絶縁膜としての性能が劣化する。

④フッ素の化合物イオンは、フッ素イオン単体に比べて 分子量が大きく拡散し難いため、フッ素イオン単体に比 べて前記各性質が弱くなる。従って、フッ素の化合物イ オンについても、前記したフッ素イオンに関する問題点 を回避することができる。

【0126】⑤上記①~④をまとめると、有機SOG膜 6に注入するイオンとしては、フッ素の化合物イオン (フッ化シリコンイオン、フッ化ボロンイオンなど)、 アルゴンイオン、ボロンイオン、窒素イオンが適してい る。

【0127】ところで、有機SOG膜6に注入するイオンとして、上記⑤の各イオン以外に以下に示す各イオンがあげられる。

[1] アルゴン以外の不活性ガスイオン(ヘリウムイオン、ネオンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオン、ラドンイオン)。不活性ガスイオンは有機SOG膜6と反応しないため、イオン注入によって悪影響が生じる恐れが全くない。

2:

【0128】[2] ボロンおよび窒素以外のIII b, IV b, Vb, VIb, VII bの各族の元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。特に、酸素、アルミ、イオウ、塩素、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、ョウ素、インジウム、スズ、テルル、鉛、ビスマスの元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。この中で、金属元素イオンについては、改質SOG膜7の誘電率が低下する可能性がある。しかし、その誘電率の低下はごく僅かであるため、特に高い誘電率の層間絶縁膜が要求される場合以外には実用上問題ない。

【0129】[3] IVa族、Va族の元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。特に、チタン、バナジウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルの元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。IVa、Va族の元素の酸化物は誘電率が高いため、改質SOG膜7の誘電率を高くすることができる。

【0130】[4] 上記の各イオンを複数種類組み合わせて用いる。この場合、各イオンの相乗作用によりさらに優れた効果を得ることができる。尚、上記各実施形態は以下のように変更してもよく、その場合でも同様の作用および効果を得ることができる。

【0131】(1)各シリコン酸化膜5,8を、プラズマCVD法以外の方法(常圧CVD法、減圧CVD法, ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマCVD法、光励起CVD法、TEOS-CVD法、PVD(Physical Vapor Deposition)法など)によって形成する。この場合、常圧CVD法で用いられるガスはモノシランと酸素(SiH,+O,)であり、成膜温度は400℃以下である。また、減圧CVD法で用いられるガスはモノシランと亜酸化窒素(SiH,+N,O)であり、成膜温度は900℃以下である。

【0132】(2)各シリコン酸化膜5,8を、水分および水酸基を遮断する性質に加えて絶縁性および機械的強度が高い性質をもつ他の絶縁膜(シリコン窒化膜、シリケートガラス膜など)に置き代える。その絶縁膜はCVD法やPVD法などどのような方法によって形成してもよい。

【0133】(3) ソース・ドレイン電極10および配線23を、アルミ以外の導電材料(銅、金、銀、シリサイド、高融点金属、ドープドポリシリコン、窒化チタン(TiN),タングステンチタン(TiW)などの合金)およびそれらの積層構造で形成する。

【0134】(4)改質SOG膜7に熱処理を施す。この場合、改質SOG膜7中のダングリングボンドが少なくなるため、吸湿性がさらに小さくなり、水分の透過もさらに少なくなる。

【0135】(5)有機SOG膜6の組成を一般式

- (2) で表されるものに置き代える。
- (6) 有機SOG膜6を一般式(1) で表される無機S OG膜に置き代え、その無機SOG膜にイオン注入を行

50

う。この場合には、無機SOG膜に含まれる水分および 水酸基を低減させることができる。

【0136】(7)改質SOG膜7をパッシベーション 膜として使用する。この場合、デバイスを機械的・化学 的に確実に保護することが可能な優れたパッシベーショ ン膜を得ることができる。

【0137】(8) 改質SOG膜7を多層配線構造における各配線間の各層間絶縁膜に用いる場合、有機SOG膜6へのイオン注入は以下のどちらの方法を用いてもよい。

(a) 各層の改質SOG膜6を形成する度にイオン注入を行う。例えば、2層の改質SOG膜7を形成する場合には、1層目の配線上に1層目の有機SOG膜6を形成後にイオン注入を行って1層目の改質SOG膜7を形成し、次に、2層目の配線を形成し、続いて、2層目の配線上に2層目の有機SOG膜6を形成後にイオン注入を行って2層目の改質SOG膜7を形成する。

【0138】(b) 全層の改質SOG膜6を形成した後で一括してイオン注入を行う。例えば、2層の改質SOG膜7を形成する場合には、1層目の配線上に1層目の有 20機SOG膜6を形成し、次に、2層目の配線を形成し、続いて、2層目の配線上に2層目の有機SOG膜6を形成し、最後に、デバイス表面にイオン注入を行うことで、1層目および2層目の有機SOG膜6をそれぞれ改質SOG膜7にする。

【0139】以上、各実施形態について説明したが、各 実施形態から把握できる請求項以外の技術思想について 以下に記載する。

(イ)請求項1~5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、前記SOG膜の下層に絶縁膜を形 30成する工程と、前記SOG膜の上層に絶縁膜を形成する工程とを備えた半導体装置の製造方法。

【0140】(ロ)請求項6に記載の半導体装置において、前記SOGの下層に形成された絶縁膜と、前記SOG膜の上層に形成された絶縁膜とを備えた半導体装置。このようにすれば、上層および下層の絶縁膜でSOG膜が挟まれたサンドウイッチ構造の層間絶縁膜を形成することができる。

#### [0141]

#### 【発明の効果】

1) SOG膜に含まれる水分および水酸基を減少させる ことが可能な半導体装置の製造方法を提供することがで きる。

【0142】2)SOG膜に含まれる有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させることが可能な半導体装置の製造方法を提供することができる。

【0143】3)平坦性に優れ、ポイズンドビアなどの 不良を回避することが可能な層間絶縁膜を備えた半導体 装置を提供することができる。 【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態の製造方法を説明するための概略 断面図。

【図2】第1実施形態の製造方法を説明するための概略 断面図。

【図3】第2実施形態の製造方法を説明するための概略 断面図。

【図4】第2実施形態の製造方法を説明するための概略 断面図。

【図5】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図6】第1,2 実施形態を説明するための特性図。

【図7】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図8】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図9】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図10】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図11】第1,2 実施形態を説明するための特性図。

【図12】第1,12実施形態を説明するための特性図。

【図13】第1,2 実施形態を説明するための特性図。

【図14】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図15】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図16】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図17】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図18】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図19】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図20】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図21】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図22】第1,2 実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図23】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図24】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図25】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図26】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図27】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図28】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図29】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図30】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図31】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図32】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図33】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図34】第1,2実施形態を説明するための特性図。

【図35】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図36】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図37】第1,2実施形態を説明するための特性図。

24

【図38】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図39】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図40】第1,2実施形態のデバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

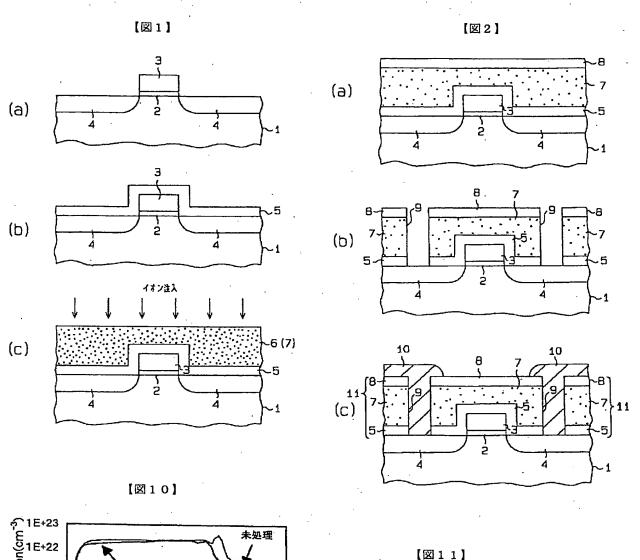
【図41】第1,2実施形態を説明するための特性図。\*

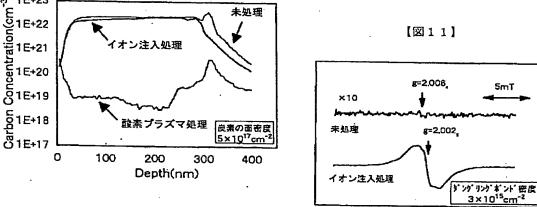
\* 【図42】第1,2 実施形態を説明するための特性図。 【図43】第1,2 実施形態を説明するための特性図。 【図44】従来例を説明するための特性図。 【符号の説明】

26

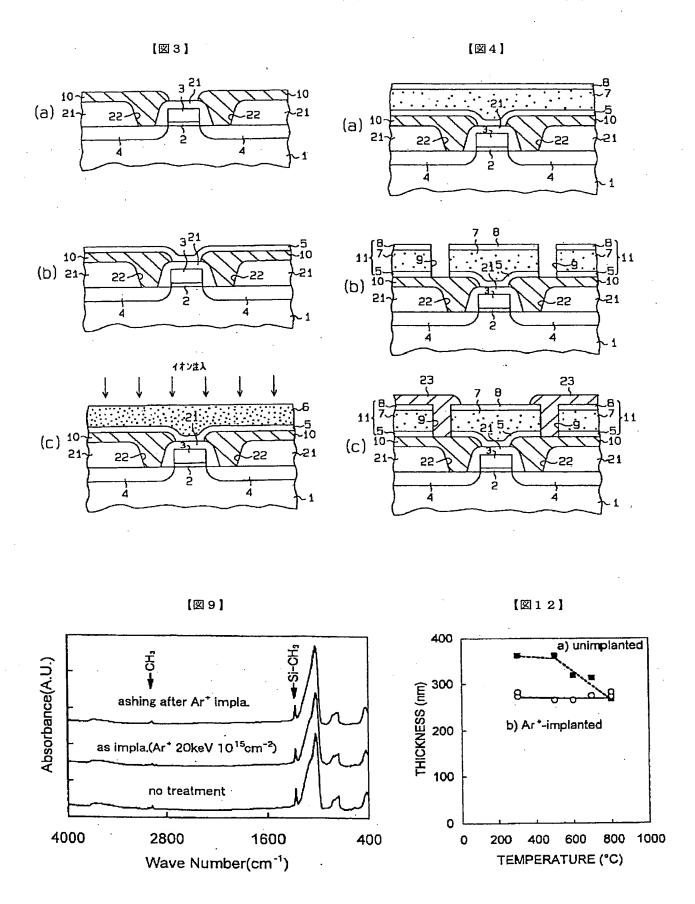
6…有機SOG膜 7…改質SOG膜

11…層間絶縁膜

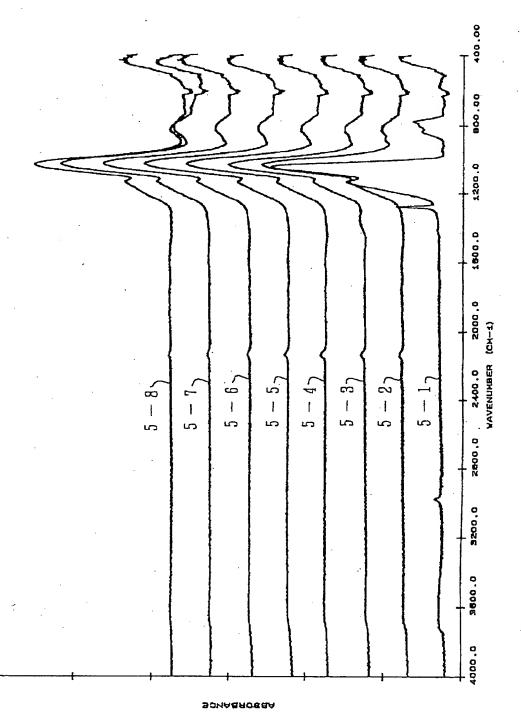




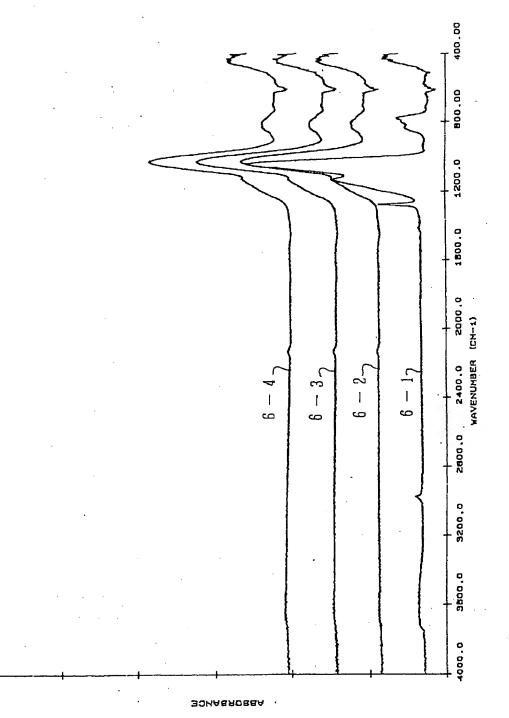
Magnetic Field(mT)



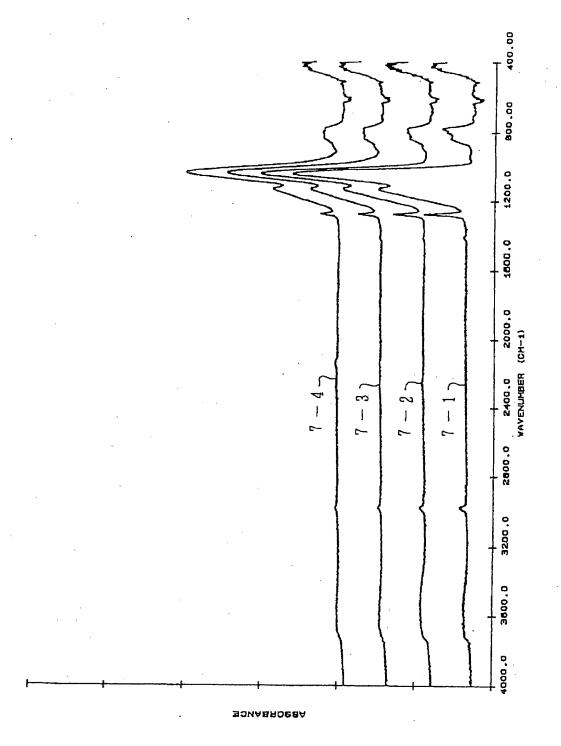
【図5】



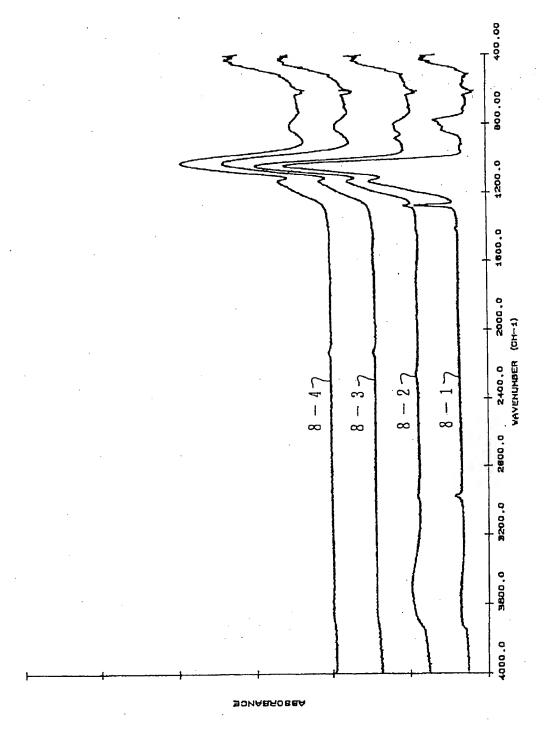




[図7]

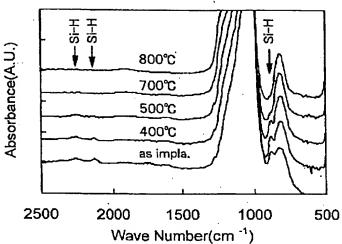




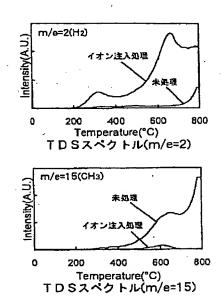




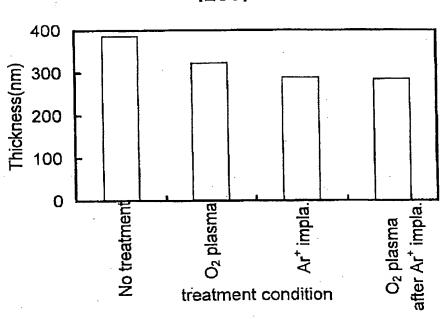
【図13】

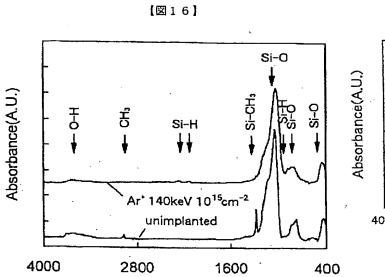


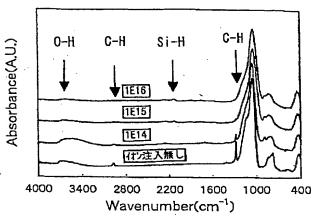
【図14】



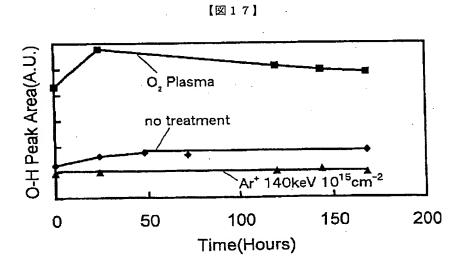
【図15】

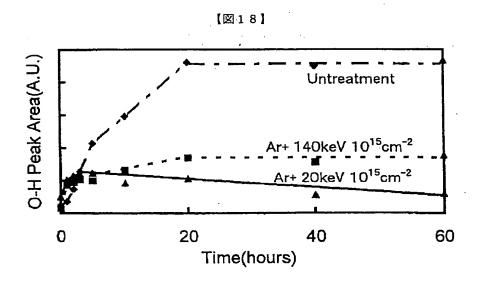


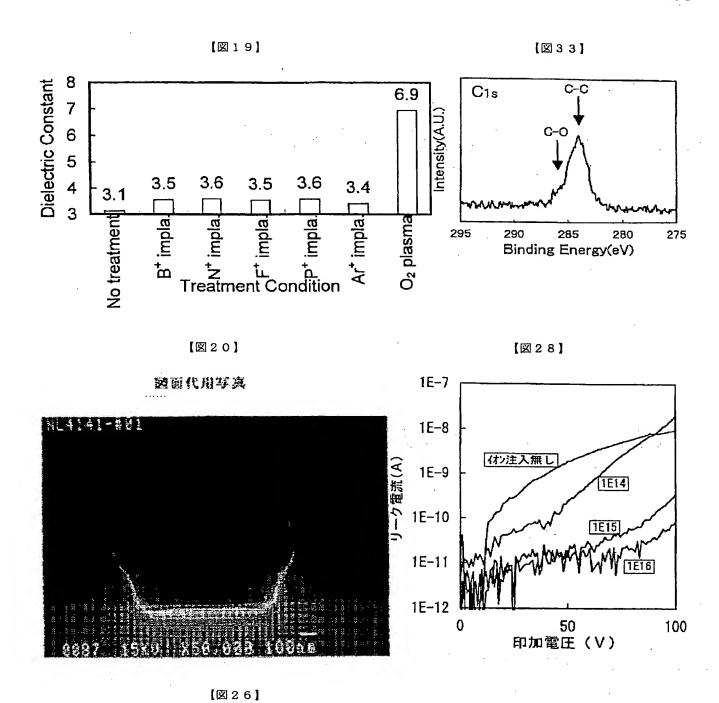




[図29]



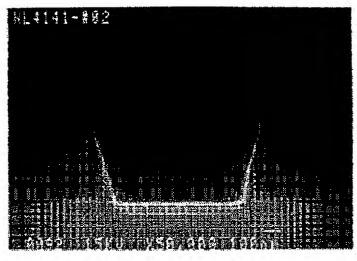




9.241E-11 1.13E-18

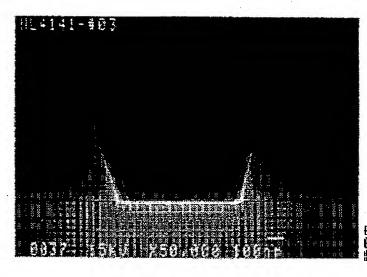
【図21】

国面代用写真

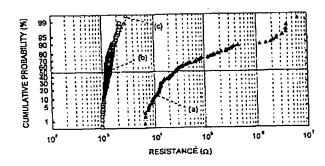


【図22】

周爾代用写真



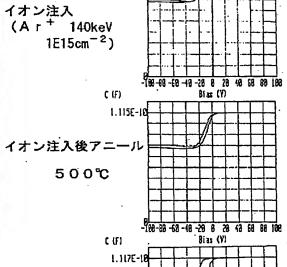
[図41]

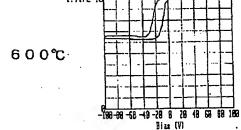


【図30】

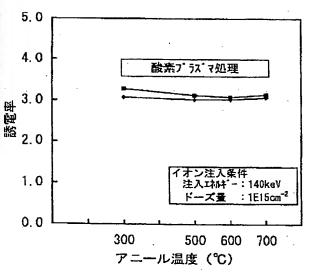
C (F)

1.135E-19

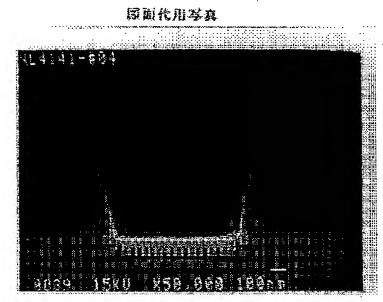




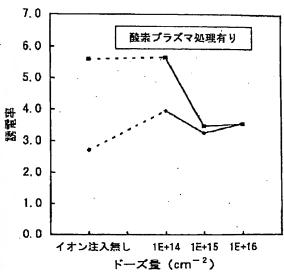
【図31】



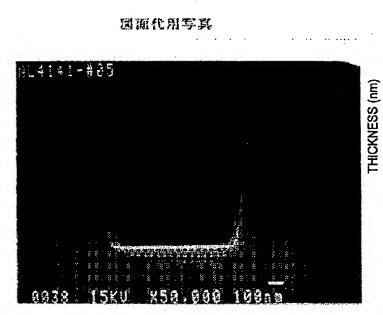
【図23】



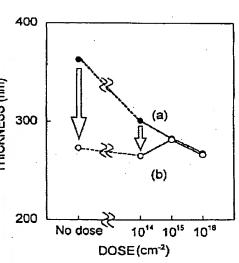
【図32】



【図24】

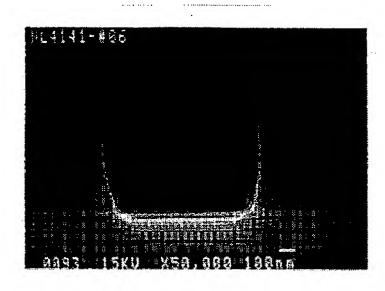


【図34】

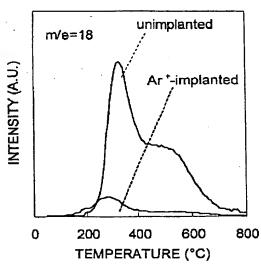


[図25]

凹陷代用写真

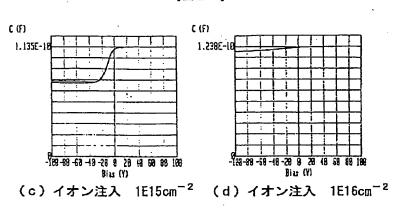


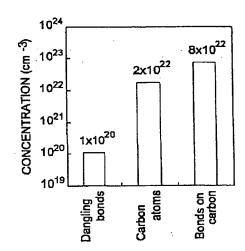
【図37】



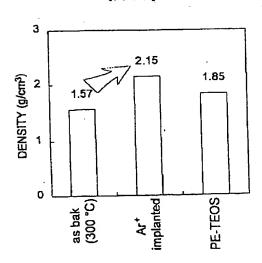
[図42]





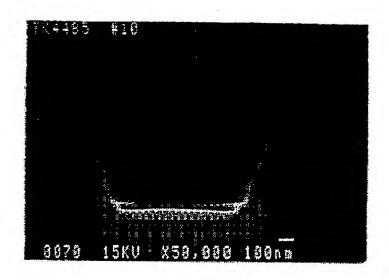


【図43】



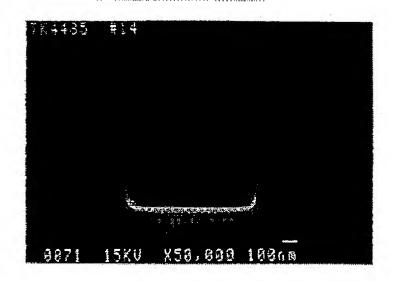
【図35】

团面代用写真



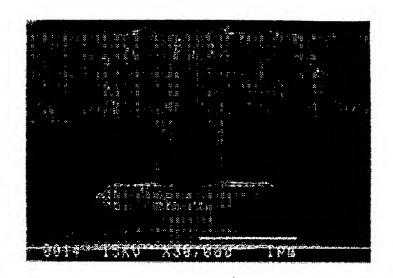
【図36】

园面代用写真



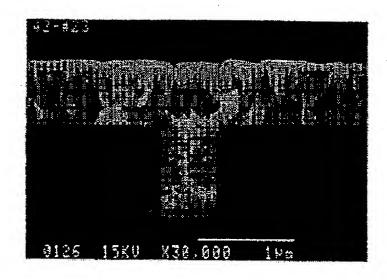
【図38】

国面代用写真



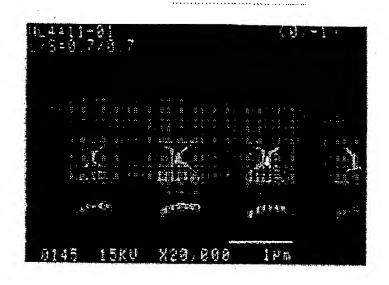
【図39】

图面代用写真

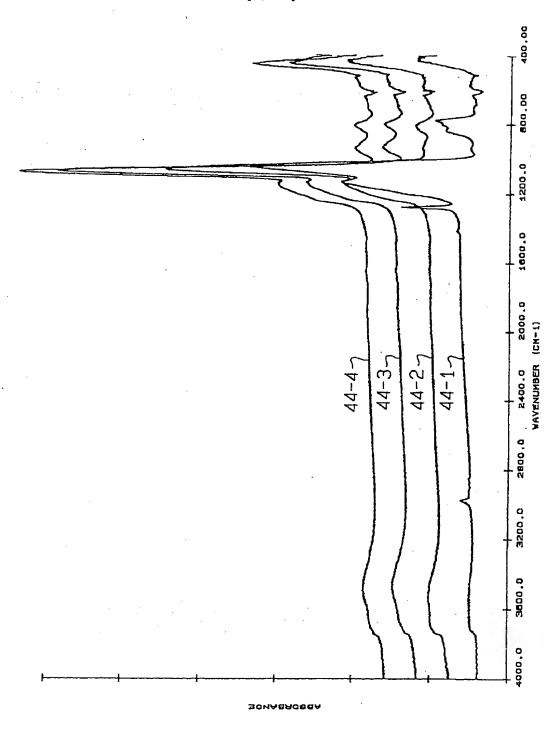


[図40]

# 図面代用写其



آ ن [図44]



# フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平7-179506

(32)優先日

平7(1995)6月21日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(72) 発明者 平瀬 征基

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

· (72)発明者 青江 弘行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内